
ISSN 0554-6397

UDK 504.42

PREGLEDNI RAD

Primljeno (Received): 2001-09-03

Prof. dr. sc. **Julijan Dobrinić**

Tehnički fakultet

Vukovarska 58, Rijeka

ONEČIŠĆENJE MORA ULJIMA I ELEMENTIMA U TRAGOVIMA

SAŽETAK

Narušavanje morskog ekosustava događa se pri operacijskim i slučajnim onečišćenjima od brodova, posebice tankera. S obzirom na način skladištenja tereta na brodu, njegovom manipuliranju pri prekrcaju, kao i u slučajevima pomorskih havarija, dio tereta može dospjeti u more. Pritom dolazi do onečišćivanja uljima i elementima u tragovima, posebno metalima.

Međunarodne konvencije i naši propisi reguliraju problematiku ispuštanja zauljenih voda, a time i kontrolu onečišćivanja mora uljima, te je na svim takvim objektima instalirana odgovarajuća oprema za separaciju i kontrolu koncentracije ulja u vodama koje se ispuštaju u more. Elementi u tragovima, od kojih su neki toksični, posebno metali, nalaze se u sastavu takvih efluenata, ali se ne mjere.

Opisana su fizikalna osnova metode i uređaji za mjerenje koncentracije ulja u vodi. Također, dat je prikaz fizikalne osnove i moguća oprema za mjerenje elemenata u tragovima. Opisana metoda spektroskopije karakterističnog x-zračenja multielementna je i nedestruktivna, te time pogodna za predložena mjerenja na brodovima u cilju kontrole i onemogućavanja onečišćenja morskog okoliša elementima u tragovima.

1. UVOD

More je danas izvanredno značajna prometnica kojom se prevozi glavina tereta u međunarodnoj robnoj razmjeni, pa je i većina onečišćenja mora uzrokovana upravo pomorskim aktivnostima.

Pritom, razne kemikalije i ulja koja se prevoze morskim putem u razlivenom stanju, predstavljaju znatno veću opasnost za plovidbu i očuvanje morskog okoliša od ostalih tereta.

Iako se općenito smatra da su najveća onečišćenja mora prouzrokovana hava-

rijama tankera, mnogo veća količina ulja i štetnih tvari ulazi u more kao rezultat standardnih aktivnosti pri eksploataciji broda uslijed izbacivanja, ispuštanja, pražnjenja, izlivanja ili curenja kod manipulacija tekućim teretom, čišćenja i ispiranja tankova i pripreme tankova za sljedeći ukrcaj.

Uslijed havarija može doći do ispuštanja značajne količine opasnog tereta u more, što uzrokuje manje ili više lokalizirano onečišćenje velikih razmjera. Takva vrsta onečišćenja uglavnom se ne može predvidjeti i kontrolirati, ali se odgovarajućom konstrukcijom broda može znatno povećati sigurnost njegove plovidbe i otpornost prema oštećivanju do kojeg može doći pri nasukavanju ili sudaru.

Onečišćenja uzrokovana redovitim aktivnostima pri eksploataciji brodova uglavnom se mogu kontrolirati od brodara i nadgledati od posade brodova, pa se uz poštivanje određenih, vrlo strogih, propisa pri eksploataciji, može znatno smanjiti ispuštanje zauljenih i štetnih tekućina u morski okoliš.

Danas se ne mjere količine metala i drugih elemenata u tragovima, u tekućinama ispuštenim s brodova, no i ta sastavnica onečišćenja, ipak, uzrokuje neke posljedice za ekosustav. Morski ekosustav izbalansiran je i osjetljiv sustav, te onečišćenje može dovesti do narušavanja njegove stabilnosti. Sastojeći se, principijelno iz morske vode, biljnog i životinjskog svijeta, poremećaj jednog njegovog segmenta uvjetuje poremećaje cjeline.

Cilj je zadržati navedeni ekosustav stabilnim, a to znači pratiti i strogo kontrolirati unos bilo kojeg zagađivala u njega. Unos zagađivala može biti putem dotoka podzemnih i površinskih voda s kopnenog dijela, ili izravno, onečišćavanjem obalnim i odobalnim¹ objektima i s brodova. Također, zagađivalo može biti bilo kojega agregatnog stanja i bilo koje prirode.

Posebno stoga smatramo kako pozornost treba biti usmjerena i na onečišćenja unosom metala u morski ekosustav. Zaštititi morski ekosustav od unošenja takvih štetnih tvari (metala) s brodova poseban je problem. No, nasreću, međunarodne konvencije propisuju vrstu, oblik i količine pojedinih štetnih i opasnih tvari koje se može ispustiti u more. Također, propisani su i standardizirani postupci za mjerenje njihove količine po vrstama tvari.

Postoje propisi koji nalažu kontrolu krutoga i tekućeg otpada s brodova. Onaj u tekućem stanju, a koji sadrži metale, ne mjeri se i na sadržaj metala. Metali tim putem dospijevaju nekontrolirano u morski ekosustav i narušavaju ravnotežu biljnog i životinjskog svijeta, tj. mogu u vodi toksikološki djelovati na životne zajednice, a u obalnom moru može doći i do antropogenog onečišćenja.

Ukoliko je dio akvatorija onečišćen nekim metalom, to se zagađenje može prenijeti u čisti akvatorij principijelno na dva načina. Prirodni je proces miješanjem morske vode strujanjem, ali se onečišćenje može prenijeti i u balastu, ako je balast

¹ Off shore

uzet u onečišćenom akvatoriju. Stoga, iako su u izradi novi propisi o balastu koji tretiraju alge i mikroorganizme, međutim, ne tretiraju metale.

Zakonska regulativa na snazi u Republici Hrvatskoj, donijeta je po ratifikaciji međunarodnih relevantnih konvencija i propisuje granične količine i dozvoljene koncentracije štetnih i opasnih tvari, koji se odnose na vode i mora. Uredba o klasifikaciji voda [1], Uredba o opasnim tvarima u vodama [2] i Pravilnik o graničnim vrijednostima pokazatelja, opasnih tvari i drugih tvari u otpadnim vodama [3], obvezni su za sve pravne i fizičke osobe, a time i za subjekte u pomorstvu.

Uredba o klasifikaciji voda [1] razlikuje površinske, podzemne vode i mora, a odredbe prema pokazateljima kakvoće razlikuju pet vrsta voda. Klasifikacija je propisana prema više vrsta pokazatelja, a jedna skupina pokazatelja su metali, čije su dopuštene količine izražene u jedinicama $\mu\text{g/l}$ prikazane u tablici 1. Klasifikacija se obavlja na temelju rezultata uspoređivanja mjerodavnih vrijednosti i dopuštene granične vrijednosti pokazatelja (metala).

POKAZATELJ	I	II	III	IV	V
Cu	<2	2-10	10-15	15-20	>20
Zn	<50	50-80	80-100	100-200	>200
Cd	<0,1	0,1-0,5	0,5-2,0	2,0-5,0	>5,0
Cr	<1	1-6	6-15	15-20	>20
Ni	<15	15-30	30-50	50-200	>200
Pb	<0,1	0,1-2,0	2,0-5,0	5,0-80,0	>80,0
Hg	<0,005	0,005-0,02	0,02-0,10	0,10-1,00	>1,00

Tablica 1. Klasifikacija voda prema dopuštenim količinama metala [1]

Prema toj uredbi, prva vrsta voda je takve kakvoće da nema antropogenog onečišćenja metalima, druga vrsta sadrži metale u koncentracijama koje nisu značajno više od prirodne razine, a treća vrsta ima koncentracije niže od stalne toksične razine. Kod četvrte vrste koncentracije su iznad stalne toksične razine, ali ne uzrokuju stalne toksične uvjete. U petoj vrsti koncentracije su iznad stalne toksične razine i izazivaju stalne toksične uvjete. Navedeni pokazatelji odnose se na vode i mora, neposredno na ispuštima otpadnih voda.

Najveće dopuštene koncentracije elemenata, prema Uredbi o opasnim tvarima u vodama [2], a koje se odnose na more, date su u tablici 2. U prvom stupcu (1) vrijednosti dopuštenih koncentracija odnose se na obalno more, a u drugom (2) na

mjestima utoka otpadnih voda u more, u oba slučaja izraženim u jedinicama $\mu\text{g/l}$.

Tablica 2. Najveće dopuštene koncentracije elemenata u moru [2]

ELEMENT	1	2	ELEMENT	1	2
Cd	0,1-0,5	0,5-2,5	Cr	1-6	6-20
Hg	0,005-0,02	0,02-0,3	Mn	50	1000
Al	10	200	Mb	500	500
Sb	30	50	Ni	15-30	30-200
As	30	50	Pb	0,1-2	2-80
Cu	2-10	10-20	Se	10	10
Ba	1000	4000	Ag	0,6	6
Be	0,2	1	Ta	50	50
Br	5000	5000	Ti	100	100
Zn	50-80	80-200	V	100	200
Co	100	2000	Fe	-	-
Sn	30	100	P	10-25	25-150

U [1] su navedene i metode za njihovo određivanje (AAS-FT, AAS-ET, AAS-”hladne pare”, elektrokemijski postupci), no među njima nema jedne pouzdane, multielementne² i nedestruktivne³ metode, a to je spektroskopija karakterističnog x-zračenja. Prednosti te metode pokazale su se pri elementnoj analizi različitih uzoraka, pa i uzoraka mora [4].

Iz iznesenoga slijedi potreba za zahvatom i korekcijama u međunarodnim aktima koji reguliraju takvu problematiku, kako bi, osim postojećih kriterija, regulirali i onečišćenje metalima porijeklom s brodova i drugih objekata morske tehnologije.

Stoga, vrlo važnu ulogu u smanjenju onečišćenja imaju konvencije i propisi Međunarodne pomorske organizacije IMO⁴. Njezinim propisima definirani su zahtjevi za opremom, brodskim sustavima i konstrukcijskim karakteristikama brodova za prijevoz tekućih tereta, minimalne kvalifikacije članova posade, te kategorizacija opasnih tereta prema stupnju njihove opasnosti, a sve u smislu kontrole ispuštanja opasnih tvari u okoliš, te s tim u vezi, sprječavanja onečišćenja.

Propisima se utvrđuje: procjena opasnosti i kategorizacija opasnih tereta, ispuštanje opasnih tvari u more, režim i evidencija opasnih tvari dok se nalaze na brodu (knjiga tereta), navođenje brodarka i naručitelja na uporabu uređaja za prihvrat ostataka štetnih tvari u lukama.

² Multielementnost je značajka mjerne analitičke metode kojom se podrazumijeva određivanje više različitih elemenata jednim mjernim postupkom, a na temelju različitih brojčanih vrijednosti mjerenih veličina. Primjerice kod analitičke metode to su energije karakterističnih x-zraka.

³ Nedestruktivnost je značajka mjerne analitičke metode kada mjerna tehnika ne mijenja sastav i oblik mjerenog uzorka. Za razliku od tipičnih ”kemijskih” metoda razgradnje uzorka, kada on prestaje postojati u svom integralnom obliku, neke fizikalne metode koje se zasnivaju na principu fluorescencije, pobuđivanjem prevode uzorak u energijski pobuđeno stanje, a on se potom, putem relaksacijskih procesa, vraća u početno stanje, emitirajući karakteristični elektromagnetski odziv.

Pored toga, a u cilju provođenja dogovorenih propisa, brodovi se podvrgavaju strogoj kontroli i sankcijama za svaki učinjeni prekršaj.

2. PROBLEMATIKA IZVORA ONEČIŠĆENJA⁵

Problematika prijevoza tereta brodovima morem, kao i druge aktivnosti vezane uz taj medij i tehnološke cjeline s time u vezi, na znanstvenoj razini ulaze u Inženjerstvo morske tehnologije⁶. Interakcija tehničkih sredstava s morskim ekosustavom kao i sve uključujuće ekološke implikacije, također su njegove sastavnice. Time su u tu problematiku uključeni i oni objekti morske tehnologije koji s okolišem interagiraju manje, kao i oni čija je interakcija s okolišem velika. U tu posljednju skupinu svakako ulaze brodovi za prijevoz tereta, a među njima ističu se tankeri.

Tanker je svaki brod za prijevoz tereta u razlivenom stanju kojemu je prostor za teret podijeljen uzdužnim i poprečnim pregradama na nepropusne odjeljke (tankove). Tanker za ulje je brod građen ili prilagođen za prijevoz ulja u razlivenom stanju u tankovima tereta, uključujući brod za prijevoz mješovitih tereta [5]. Za ukrcavanje i iskrcavanje tankeri imaju poseban sustav cjevovoda i crpki čije su karakteristike, također, propisane s ciljem sprječavanja curenja ili izlivanja tekućeg tereta tijekom manipulacije teretom u lukama. Prema svojim konstrukcijskim karakteristikama, dimenzijama i opremi za manipulaciju teretom te vrsti tereta kojeg prevoze, tankeri se dijele [6] na one za prijevoz tekućeg neškodljivog tereta, sirove nafte, naftnih derivata te tankere za prijevoz kemikalija.

Glede sigurnosti plovidbe, u gradnji tankera je trebalo riješiti niz problema, kao što su poznavanje promjene obujma tereta kod promjene temperature, nepropusnost priključaka za ukrcaj, odnosno iskrcaj tereta, kontrola opasnosti od istjecanja ulja, stvaranja zapaljivih plinova i stalna opasnost od eksplozije i požara.

Radi postizanja veće sigurnosti plovidbe i osiguranja zaštite mora i priobalja od onečišćenja uljem, prema IMO propisima [7], nalaže se gradnja tankera s dvostrukim trupom⁷. Konceptcija dvostrukog trupa je takva konstrukcija, kad su teretni tankovi odvojeni od vanjske oplata broda prostorom, koji ih štiti od oštećenja i izlivanja tereta u more u slučaju oštećenja ili probijanja vanjske oplata.

⁵ Ta je problematika prikazana u radu [15]

⁶ Pod Inženjerstvom morske tehnologije smatra se uže znanstveno područje u koje ulaze istraživanja, projektiranja i izgradnja tehnoloških sustava koji čine tehnosferu mora i podmorja. Pritom se pošlo od općenite postavke da tehnološke sustave čine tehnička sredstva, odgovarajuća prirodna bogatstva kao što su energija, materija i prostor, zatim kadrovi sa svojim radnim i stvaralačkim potencijalima te motivacijski i drugi društveni sadržaji, sve povezano u interakcijsku cjelinu. Multidisciplinarna grana Inženjerstvo morske tehnologije obuhvaća brojna istraživanja u prirodnim, tehničkim i društveno-humanističkim granama.

⁷ Double hull / double skin

Alternativno je predložena izvedba tankera sa središnjom palubnom konstrukcijom⁸, gdje tankeri imaju bočne balastne tankove radi zaštite od sudara, a u slučaju probijanja dna broda, uslijed većeg tlaka na dnu teretnih tankova, dolazi do prelijevanja tereta u bočne tankove i na taj način se sprječava njegovo izlivanje u more.

Posebnu pažnju je potrebno posvetiti sprječavanju onečišćenja od ispuštanja tekućeg tereta prilikom redovitih operacija manipuliranja tekućim teretom. Najveće količine zauljenih tekućina u more se ispuštaju nakon iskrcaja balasta i tijekom pranja teretnih tankova.

Vodeni balast kod tankera mora biti strogo odvojen od njihova uljnog tereta. Za svrhu balastiranja koriste se odvojeni, tzv. SBT tankovi⁹, koji su predviđeni samo za prijevoz balasta i potpuno su odvojeni od sustava tereta i goriva. Upotreba namjenskih tankova za čisti balast DCBT¹⁰ dozvoljena je samo kod postojećih tankera. Tankeri koji imaju namjenske tankove za čisti balast obvezno moraju imati uređaje za mjerenje sadržaja ulja radi nadziranja sadržaja ulja u ispuštenoj balastnoj vodi. Čistim balastom se smatra tekućina u kojoj sadržaj ulja u trenutku ispuštanja ne prelazi 15 ppm¹¹ [5].

Pranje tankova i pripremu za sljedeći ukrcaj moguće je obaviti ugrijanom morskom vodom ili samim tekućim toplim teretom¹², ako tanker prevozi sirovo ulje. Kod pranja tankova morskom vodom problem predstavlja ispuštanje emulzije ulja i vode koja nastaje nakon pranja tankova. Da bi se spriječilo onečišćenje mora ispuštanjem takve zauljene tekućine, primjenjuje se tzv. postupak krcanja na vrh¹³, kojim se zauljena tekućina prekrca u slop-tankove gdje, zbog različite gustoće tekućina, dolazi do odjeljivanja - separacije ulja od vode, te se tako odijeljena voda može ispustiti u okoliš, a na ostatak ulja se krca novi teret ulja. Na taj način se, osim smanjenja onečišćenja, postiže i smanjenje gubitaka ulja.

U cilju sprječavanja operacijskih i slučajnih onečišćenja, te u cilju smanjenja posljedica takvog onečišćenja date su na međunarodnoj razini odgovarajuće smjernice [8].

Za sprječavanje operacijskih onečišćenja i smanjenje njegovih eventualnih posljedica uvode se operacije kontrole ispuštanja medija, a pritom su dani kriteriji pri ispuštanju tekućina, određena su specijalna područja i propisani obalni prihvatni uređaji. U vezi s tim su prije spomenuti konstrukcijski zahvati kao SBT, DCBT i COW, a od uređaja za kontrolu separatori za zauljene tekućine te odgovarajući uređaji za kontrolu koncentracije i samoga ispuštanja.

⁸ Mid-deck design

⁹ SBT - Segregated Ballast Tanks

¹⁰ DCBT - Dedicated Clean Ballast Tank

¹¹ ppm - parts per million

¹² COW-Crude Oil Washing

¹³ Load-on-top

Za sprječavanje posljedica eventualnih slučajnih ispuštanja posebna se pažnja treba posvetiti konstrukciji odgovarajućih uređaja i permanentnom obrazovanju pomoraca i inih rukovatelja, na području navigacije i rukovanju teretom. Uz tu grupu predispozicija ne treba zaboraviti i nastojanja za ograničavanje izljeva, ako do njega dođe.

Ako se onečišćenje ipak dogodi, a takvih nezgoda ima sve više, tada suzbijanje onečišćenja postaje glavni problem. Ono se sastoji od fizičke i pravne komponente. Sve radnje pri suzbijanju onečišćenja trebaju, osim stručnog, tj. manipulativnog aspekta, imati i pravno točno utvrđenu proceduru. Tome doprinose regionalni ugovori, koji se temelje na pravu obalnih zemalja na intervenciju, a što sve treba biti obrazloženo u priručnicima za sprječavanje onečišćenja. Za svaki pojedini slučaj definira se pravna odgovornost i određuje modalitet naknade štete.

Iako je cilj Međunarodne konvencije za sprječavanje onečišćenja s brodova potpuna zabrana svakog ispuštanja ulja ili zauljenih tekućina u more, tankerima su dozvoljena ispuštanja ulja ne veća od jednog tridesettisućitog dijela ukupne količine tereta, uz uvjet da tanker nije unutar posebnog područja, da je udaljen više od 50 morskih milja od najbliže obale, da se nalazi u vožnji i da brzina ispuštanja ne prelazi 30 litara na jednu nautičku milju [9]. Da bi se ostvarili traženi zahtjevi, mora se obavljati kontinuirana kontrola zauljenosti tekućine prilikom njenog ispuštanja, a u slučaju da sadržaj štetnih tvari prijeđe dozvoljenu granicu, ispuštanje tekućine mora biti moguće automatski prekinuti.

Prije svakog ispuštanja tekućine koja je bila u kontaktu s teretom, obavlja se po potrebi njezino prečišćavanje odjeljivanjem (separacijom) i filtriranjem.

Oprema sustava za odjeljivanje (separaciju) ulja od vode mora osigurati za svaku zauljenu tekućinu nakon prolaska kroz taj sustav, smanjenje sadržaja ulja na manje od 100 ppm, a uređaj za filtriranje mora dodatno smanjiti sadržaj ulja na 15 ppm.

Sustav za nadziranje i kontrolu ispuštanja ulja, ODME¹⁴, je konstruiran za mjerenje sadržaja ugljikovodika u ispustu zauljenih tekućina s tankera prema IMO rezolucijama A.393(X) i A.586(XIV). Sustav čine uređaji i njihovi pripadni cjevovodi, s funkcijom kontrole sadržaja i sastava tekućine koju je potrebno ispustiti s broda i upravljanje ispuustom ovisno o određenom sastavu tekućine.

Sustav se sastoji od sljedećih dijelova [5]:

- računalne jedinice, koja mora imati mogućnost prikaza podataka na monitoru i ispisa, te svjetlosni i zvučni signal i mogućnost ručnog upravljanja,
- mjerač sadržaja ulja,
- crpke i priključka za uzimanje uzorka zauljene tekućine,
- mjerača protoka,
- daljinski upravljanih ventila cjevovoda zauljene tekućine.

¹⁴ ODME - Oil Discharge Monitoring Equipment

Ovisno o registriranoj količini ulja u tekućini, a u slučaju prekoračenja dopuštene količine, u sklopu sustava mora postojati mogućnost prekida ispuštanja tekućine u more i uključivanje alarma upozorenja.

Princip određivanja količine ulja u uzorku zasniva se na analizi kemijskog sastava tekućine, odnosno na analizi fizikalnog odziva uzorka zauljene tekućine.

3. POSTUPCI UTVRĐIVANJA ONEČIŠĆENJA

Razlikovat će se dva, u ovome radu prikazana, postupka mjerenja onečišćenja, a prema samoj prirodi onečišćenja. Onečišćenje može biti prvo - zauljenim vodama iz brodskih sustava, i drugo - elementima koji mogu biti štetni ili toksični za morski ekosustav¹⁵.

Za slučaj zauljenih voda situacija je prilično poznata, a instrumentacija dobro razrađena te se redovito, u skladu s konvencijama, ugrađuje na brodove i druge plovne objekte. Propisane su dozvoljene koncentracije ulja u vodama koje se mogu ispuštati u more, a postojeća instrumentacija određuje ih "on-line".

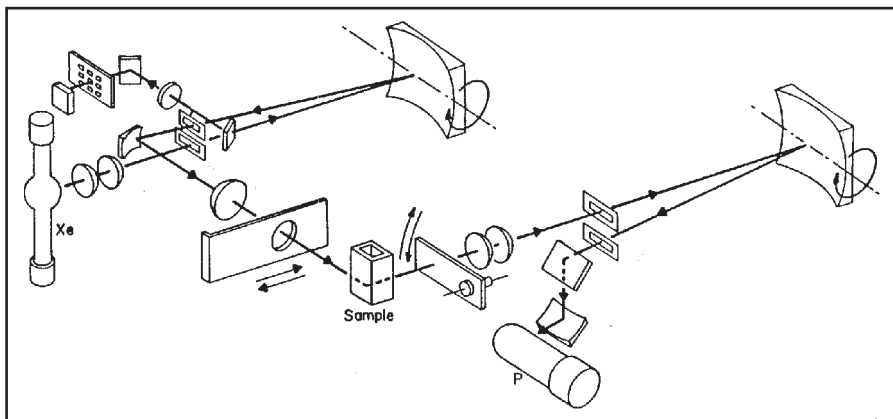
Za slučaj onečišćenja voda elementima situacija je nešto složenija. Kao prvo većina elemenata koji ulaze u oligoelemente su teški metali. Njihovo određivanje može se u laboratoriju obavljati na više načina. Poznati su kemijski i fizikalni postupci za njihovo kvalitativno i kvantitativno određivanje [11]. Nešto je teža situacija kod određivanja elemenata "on-line". Problem je u prirodi mjernih metoda. No, određeni kompromis može se uspostaviti uz uporabu metode spektroskopije karakterističnog rendgenskog zračenja. Novija instrumentacija pogodna je za mjerenja "in-situ", a time može se prilagoditi i za "on-line" uporabu.

3.1. Standardni optički postupak utvrđivanja stupnja onečišćenja uljima

Najčešća oprema za utvrđivanja stupnja onečišćenja uljima zasniva se na principu mjerenja intenziteta optičkog fluoresciranja zauljenih voda. Fizikalni princip mjerne tehnike zasniva se na mjerenju fluorescencijskih spektara. Stoga će biti prikazana mjerna oprema u laboratorijskim uvjetima, priprava standarda poznatih koncentracija i način pripremanja uzoraka za mjerenje [12].

Karakteristični optički fluorescencijski spektri tekućih uzoraka mjereni su spektrometrom PERKIN ELMER 650-10S. Uređaj je prikazan sastavnicama na slici 1:

¹⁵ Ta je problematika eleborirana na više mjesta, a od autora i suradnika posebno u [16], [17] i [18].



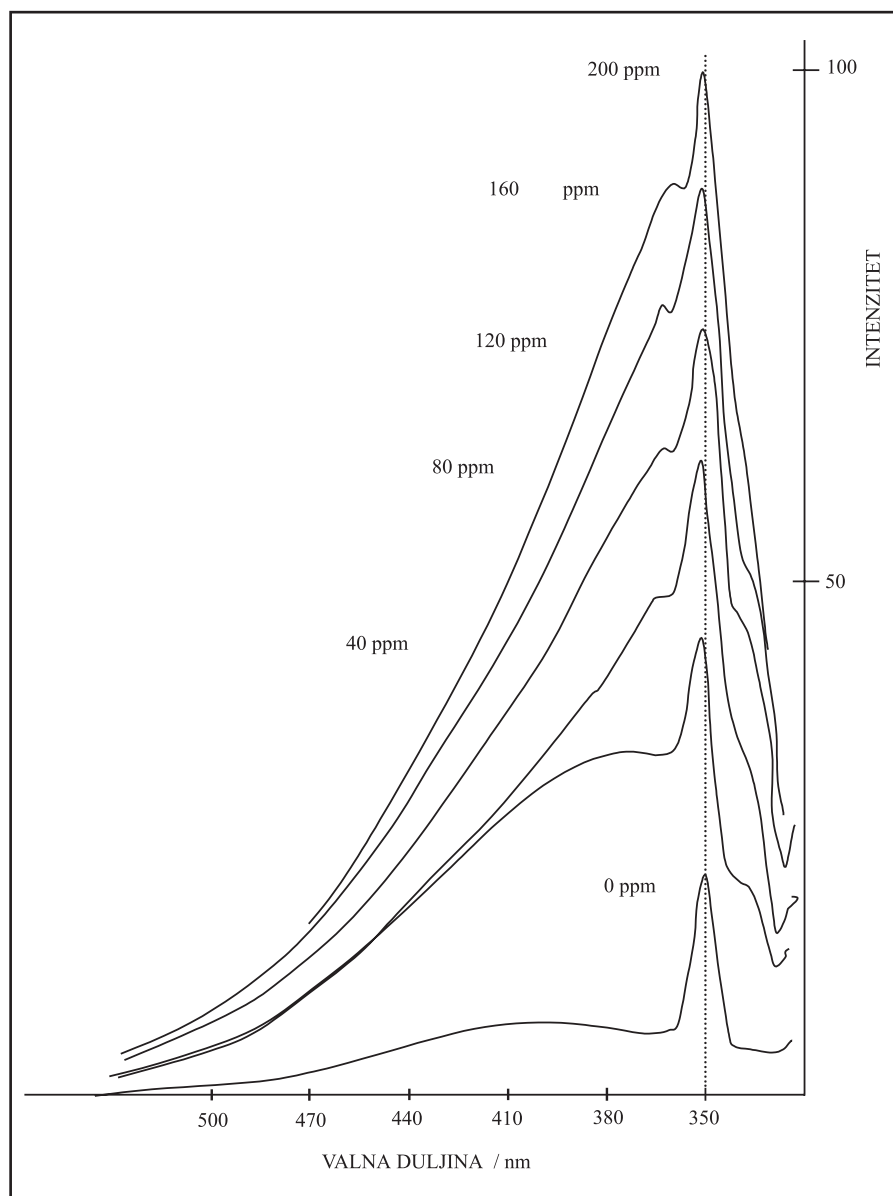
Slika 1. Sastavnice optičkog spektrometra za mjerenje koncentracija ulja u vodi

Mjerenje je zbog ultraljubičaste pobude obavljano u kvarcnoj kiveti, na slici 1 označenoj sa "Sample" - uzorak. Kao izvor pobudnog zračenja uporabljena je ksenonska svjetiljka "Xe", iz čijeg je spektra monokromatorom "P" izdvojena pobudna valna duljina od 310 nm, koja se pokazala najučinkovitijom za pobuđivanje fluorescencije promatranih uzoraka.

Fluorescencijsko svjetlo mjeri se fotomultiplikatorom predviđenim za opseg valnih duljina od 220-730 nm. Time je omogućena interkalibracija, a time odabiranje točne valne duljine pobudnog zračenja i na temelju nje kalibracija mjerenog fluorescencijskog zračenja u vidljivom dijelu spektra.

Kao promatrano sredstvo uzeta je destilirana voda koja, kao svojevrsni "background", ima jednostavan spektar s izraženim vrhom kod valne duljine od 350 nm i kontinuumom do približno 500 nm.

Mjerenja su provedena na standardnim uzorcima zauljenih voda, koji su načinjeni dodavanjem u destiliranu vodu točnih količina sirove nafte. Dobivene obujamne koncentracije izražene su u jedinicama ppm. Pripravljene su standardi s koncentracijama do 200 ppm i onih nižih do 40 ppm. Rezultati su prikazani na slikama 2 i 3.

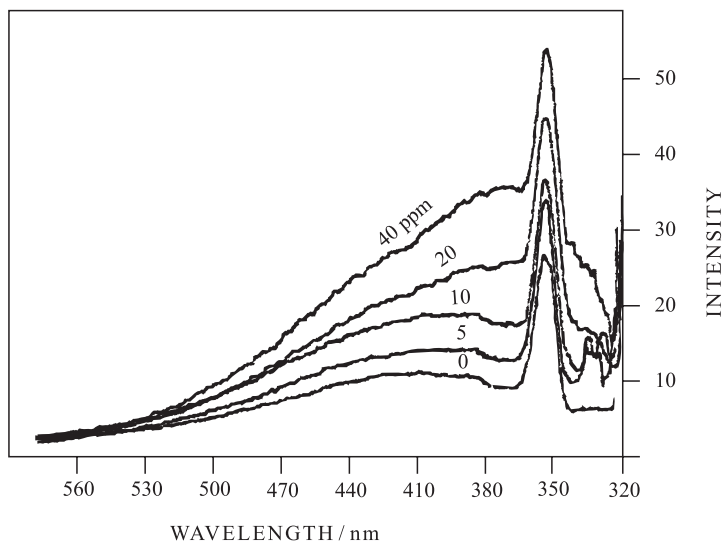


Slika 2. Optički fluorescencijski spektri pobuđeni ultraljubičastim zračenjem u zauljenoj vodi, kod koncentracija do 200 ppm [15]

Na slici 2. dati su spektri uzoraka vode pomiješane s uljem do koncentracija 40 ppm, 80 ppm, 120 ppm, 160 ppm i 200 ppm.

Opaža se stabilan vrh kod valne duljine od 350 nm, kao i kod čiste destilirane vode, koji iz nje i vodi podrijetlo. Na istoj slici je spektar destilirane vode označen kao standard koncentracije 0 ppm. Taj je vrh superponiran na kvazikontinuuiranom spektru uzoraka različitih koncentracija. No, na njima se opaža i sve izrazitija pojava jednog manjeg vrha lijevo od spomenutoga.

Na slici 5. dati su spektri do koncentracije od 40 ppm.



Slika 3. Fluorescencijski spektri kod koncentracija do 40 ppm [15]

Razlog je u tome što upravo prije spominjane konvencije o zaštiti mora propisuju potrebu mjerenja malih koncentracija. Mjereni su uzorci koncentracija 5 ppm, 10 ppm, 20 ppm i 40 ppm. Kao i na slici 2. opaža se vrh na valnoj duljini 350 nm, te ovisno o koncentraciji, različiti intenziteti pojedinih točaka kontinuuma.

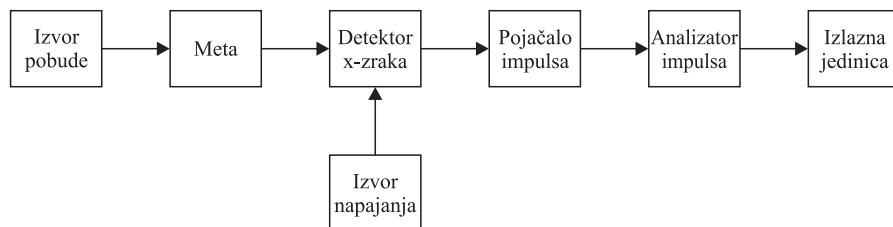
3.2. Postupak utvrđivanja onečišćenja metalima

Mogući mjerni postupak zasniva se na elementnoj analizi uzoraka, koja se provodi spektroskopijom karakterističnog rendgenskog zračenja. Metoda nije nova tako da će biti ukratko opisan njezin fizikalni princip [13], način izračunavanja pogreške mjerenja, te novija primjenjiva instrumentacija [14].

Rendgenski spektri sastoje se od kontinuiranog i linijskog spektra. Nastaju relaksacijom atomskih elektrona u uzorku, a koji su dovedeni u pobuđeno stanje nekim od pobudnih mehanizama; upadnim ubrzanim elektronima iz katode ili zračenjem iz radioaktivnog izvora.

Linijski rendgenski spektri elemenata karakteristični su za svaki element i nema dvaju elemenata s istim svim spektralnim linijama. To je temelj takozvane metode “otiska prsta”¹⁶. Dovoljno je pobuditi atome na neki od pogodnih načina, a potom snimiti rendgenski fluorescencijski spektar, te obaviti kvalitativnu i kvantitativnu analizu. Za slučaj kvalitativne analize potrebno je obaviti energijsko baždarenje, a za slučaj kvantitativne analize potrebno je rabiti odgovarajuće količinske standarde.

Standardi, bilo kvalitativni, bilo kvantitativni trebaju biti načinjeni u laboratorijskim uvjetima i na raspolaganju pri “on-line” ili “in-situ” mjerenjima, jer su mjerenja relativna. Shema mjernog uređaja dana je na slici 4.



Slika 4. Funkcijska shema spektrometra x-zraka

Najjednostavnije je za pobudu rabiti radioaktivne izvore i to izotope ^{109}Cd ili ^{241}Am . Njihova vremena polovičnog raspada su takva da i kroz dulje vrijeme omogućuju reproducibilne rezultate. Za navedeni kadmij je vrijeme polovičnog raspada 463 dana, a za americij 433 godine. Također njihovo zračenje je takva pobuda koja osigurava kvalitetnu fluorescenciju za sve elemente, posebno metale od interesa za ekološku analizu.

Meta je uzorak u kojemu se određuju elementi. Uzorak se uzima kvantizirano (u skokovima) jer je za mjerenje pojedinog uzorka potrebno određeno vrijeme.

Detektor x-zraka je poluvodički Si(Li) detektor hlađen tekućim dušikom. Za mobilne uređaje danas se rabe elektronički hlađeni CdZnTe detektori za K rendgenske zrake¹⁷, a Si PIN-diode za L rendgenske zrake¹⁸. Razvijeni su u novije vrijeme, a

¹⁶ Finger Print Method

¹⁷ K x-zrake nastaju procesom relaksacije pobuđenih elektrona i to prijelazom iz viših pobuđenih stanja u K ljusku.

¹⁸ L x-zrake nastaju procesom relaksacije pobuđenih elektrona i to prijelazom iz viših pobuđenih stanja u L ljusku.

njihove karakteristike su upravo pogodne za predložena mjerenja. Za rad detektora potreban je naročiti kontrolirani izvor napajanja.

Pojačalo impulsa je poluvodičko pojačalo koje signale iz detektora uobličene u impulse prilagođava u oblik i na razinu pogodnu za analizu u višekanalnom analizatoru.

Analizator impulsa je višekanalni analizator, koji analogne impulse pretvara u digitalne signale i svrstava ih po energiji. Time se dobije energijski spektar na temelju kojega se može, odgovarajućim računalnim programom, provesti kvalitativna ili kvantitativna analiza elementnog sastava uzorka.

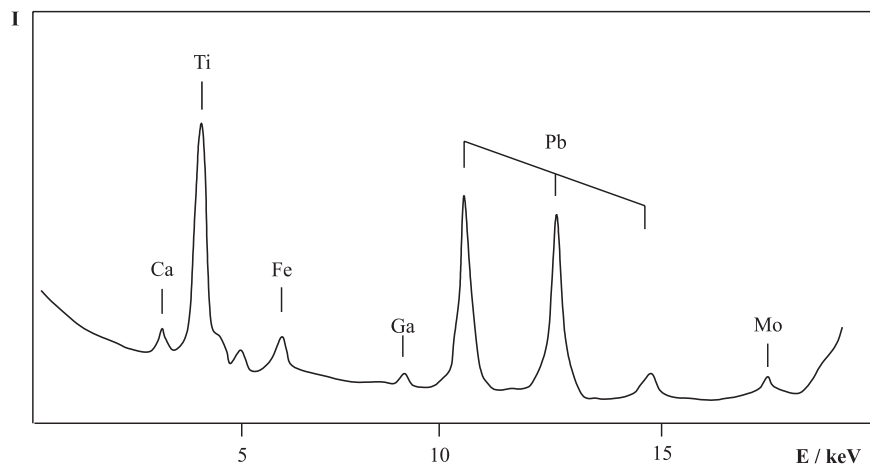
Kao izlazna jedinica u laboratorijskim uvjetima rabi se pisač, no u procesu na izlaz treba biti priključena upravljačka jedinica kojom se dozvoljava ili prekida ispuštanje ispitivanih tekućina u more, sve zavisno o razini izmjerenih vrijednosti.

Opisanom konfiguracijom moguće je primjerice određivati elemente: arsen (As), krom (Cr), kobalt (Co), bakar (Cu), željezo (Fe), olovo (Pb), mangan (Mn), živu (Hg), molibden (Mb), nikal (Ni), rubidij (Rb), selen (Se), stroncij (Sr), titan (Ti), cink (Zn) i cirkonij (Zr) ako se kao pobudu koristi radioaktivni izvor ^{109}Cd , odnosno antimon (At), barij (Ba), kadmij (Cd), indij (In), jod (I), paladij (Pd) i srebro (Ag), ako se rabi ^{241}Am .

Mjerni uređaj je prethodno kvalitativno kalibriran, tako da je prvobitnim kanalima pridružena energija. Time je izvršena energijska kalibracija koja omogućava određivanje energije pojedinih karakterističnih x-zraka. Broj impulsa po jednome kanalu prikazuje se visinom vrha PH (peak high). Broj impulsa po jednoj karakterističnoj x-zraci je integral ispod vrha (integral), od kojega se broja oduzima background. Taj je broj ujedno broj primljenih x-zraka koji korespondira s koncentracijom elementa u uzorku. Kako se provode relativna mjerenja, nije potrebno određivanje efikasnost detektora i sustava, već je potrebno načiniti kvantitativne elementne standarde.

Tipičan spektar prikazan je na slici 4. Opaža se, nad kontinuiranim dijelom, karakteristični rendgenski spektar uzorka. Razlikuje se poznata trojka (triplet) L_{α} , L_{β} i L_{γ} x-zraka olova na energijama 10,549 keV, 12,611 keV i 14,762 keV. Istovremeno opažaju se karakteristične x-zrake kalcija (Ca) $K_{\alpha}=3,691$ keV, titana (Ti) $K_{\alpha}=4,510$ keV, željeza (Fe) $K_{\alpha}=6,403$ keV, galija (Ga) $K_{\alpha}=9,251$ keV i molibdena (Mo) $K_{\alpha}=17,478$ keV.

Postupak je, dakle, multielementan i nedestruktivan. Promatrani uzorak može se arhivirati radi kasnije kontrole, odnosno kao materijalni dokaz u slučaju sporenja ili sl.



Slika 5. Spektar karakterističnih x-zraka dobiven Si(Li) detektorom [15]

4. ZAKLJUČAK

Proces sprječavanja onečišćenja i očuvanja morskog okoliša započinje još kod projektiranja objekata morske tehnologije, posebno tankera, nastavlja se tijekom njihove eksploatacije pravilnom uporabom postojeće ugrađene opreme i uređaja i poduzimanjem svih mjera da ne dođe do izlivanja zauljenih tekućina. Sastavnica tih mjera je i kvalitetan nadzor od vlasti pomorskih država, u smislu pridržavanja međunarodnih propisa. Jedino međusobnom suradnjom, ta tri navedena faktora, moguće je postići zadovoljavajuće rezultate. U vidu se uvijek mora imati i mogućnost havarija, pa u tom slučaju mora postojati dobro razrađen plan intervencija za takve slučajeve. Smatra se da je upravo zahvaljujući međunarodnim ugovorima i pridržavanju pravila koja se odnose na sprječavanje onečišćenja došlo do značajnog smanjenja ispuštene količine ulja i opasnih tvari.

Ovdje razmatrana onečišćenja obuhvaćaju ona koja nastaju izlivanjem zauljenih voda u more i s tim u vezi elemenata u tragovima, posebno metala.

Fizikalne fluorescentne metode rabe se ili se mogu rabiti prilikom kontrole sprječavanja takvog onečišćenja. Metoda optičke fluorescencije široko je uporabljivana metoda, a tehnološki sustavi, koji se temelje na njima, zastupljeni su na tankerima i drugim brodovima, štoviše, propisani su konvencijama o zaštiti mora.

Sprječavanje onečišćenja mora metalima nije šire kontrolirano, a bilo bi od interesa provoditi ga. Poglavitito iz razloga što su razvijeni sustavi koji takve analize mogu obaviti na plovnim objektima, i koji su tako pouzdani da mogu raditi i auto-

matski. Prikazani princip rada i opis mjerenja ukazuju da je i postupak spektroskopije karakterističnog rendgenskog zračenja nedestruktivan. Štoviše, on je i multielementan, odnosno jednim mjerenjem određuju se svi promatrani elementi.

LITERATURA

- [1] Uredba o klasifikacija voda, Narodne novine 77 (1998) 1754-1759.
- [2] Uredba o opasnim tvarima u vodama, Narodne novine 78 (1998) 1774-1777.
- [3] Pravilnik o graničnim vrijednostima pokazatelja opasnih i drugih tvari u otpadnim vodama, Narodne novine 40 (1999) 1503-1506.
- [4] J. Dobrinić: Neke spektroskopske karakteristike nafte i njezinih derivata, Nafta, 32 (9) 435-439 (1981)
- [5] Pravila za tehnički nadzor pomorskih brodova, dio 22.-Sprečavanje zagađivanja, Hrvatski registar brodova, Split, 1996.
- [6] Pravila za tehnički nadzor pomorskih brodova, dio 1-Opći propisi, Hrvatski registar brodova, Split, 1994.
- [7] IMO News, broj 1, 1992.
- [8] Requirements of Annex I to MARPOL 73/78 and Guidance for Surveys and Certification, Nippon Kaiji Kyokai, 1985.
- [9] IMO News, broj 1, 1999.
- [10] Tehnička enciklopedija, svezak br. 12, izdanje Leksikografskog zavoda Miroslav Krleža, Zagreb.
- [11] J. Dobrinić, N. Orlić: Spektroskopija X-zraka, Prvi znanstveni sastanak Hrvatskog fizikalnog društva, Zagreb, 28.-30. IX. 1994., Knjiga sažetaka (1994) 55.
- [12] J. Dobrinić, B. Milotić: Optical Fluorescence of the Sea Water Polluted by Oil, Eng. Rev. 17 (1997) 9-16.
- [13] J. Dobrinić: Neke spektroskopske karakteristike nafte i njezinih derivata, Nafta, 32 (9) 435-439 (1981)
- [14] XL-309 Spectrum Analyser Lead Detector, XL-700 Multi-Element Spectrum Analyser, NITON Corporation, USA.
- [15] N. Fafandjel, J. Dobrinić, S. Car Haidinger: Some methods for monitoring of ships effluents pollution degree, Proceedings of the II International Conference Safe Navigation Beyond 2000, Gdynia, 6-8 IX.2000., Gdynia (2000) 49-56
- [16] J. Dobrinić, N. Fafandjel: Ship Equipment Proposal for Metal Elements Control, Annals of DAAAM for 2000 & Proceedings of the 11th International DAAAM Symposium, DAAAM International, Vienna, Austria 2000, pp. 123-124
- [17] J. Dobrinić, N. Fafandjel: The Role of Scientific and Engineering Aspects of Sea Protection in Development of Shipbuilding and Marine Technology, Energy and Environment, Vol. II, Opatija (2000) pp. 327-332
- [18] J. Dobrinić, N. Fafandjel, S. Car Haidinger: Tanker Effluents Pollution Degree Monitoring Equipment, Zbornik radova XIV. simpozija Teorija i praksa brodogradnje, SORTA 2000, (2000.) 305.-312.

Julijan Dobrinić

POLLUTION OF SEA BY OIL AND ELEMENTS IN TRACES

SUMMARY

Disruption of the maritime ecosystem occurs due to unintentional pollution caused by vessels' operations, particularly those involving tankers. Considering the way cargoes are stowed on board, or handled during transshipments, or shifted while undergoing average at sea, cargoes can easily fall overboard, thus causing pollutions by oil and elements in traces, specifically metals.

The problem of oiled water discharge, as well as the control of oil pollution of the sea, has been governed by international conventions and national laws, and therefore the appropriate equipment for separation and control of oil concentration in waters discharged into the sea is obligatory on the relevant type of vessels. Elements in traces, some of them being toxic, and specifically metals, are contained in such effluents but are not measured.

The paper contains a description of the physical basis, methods and appliances for measurement of oil concentration in sea water. Physical basis and possible equipment for measurement of elements in traces have also been presented. The described spectroscopy of characteristic X-radiation is of multielement and non-destructive nature and therefore considered appropriate for the measurement proposed.